

# POROUS CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE TO TETRAHYDROFURAN

**Publication number:** WO0247818

**Publication date:** 2002-06-20

**Inventor:** BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); ROESCH MARKUS (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE); BORCHERT HOLGER (DE); SCHLITTER STEPHAN (DE); ROESCH MARKUS (DE); FISCHER ROLF-HARTMUTH (DE); RAHN RALF-THOMAS (DE); WECK ALEXANDER (DE)

**Classification:**






**- international:** **B01J23/72; B01J23/80; B01J35/10; B01J37/03; C07B61/00; C07D307/08; C07D307/33; C07D315/00; B01J23/76; B01J37/00; B01J23/72; B01J23/76; B01J35/00; B01J37/00; C07B61/00; C07D307/00; C07D315/00;** (IPC1-7): B01J35/10; B01J23/72; B01J23/76; B01J23/78; B01J23/80; B01J23/83; B01J23/89; C07D307/08; C07D307/32; C07D315/00

**- European:** B01J23/72; B01J23/80; B01J35/10; B01J37/03; C07D307/08; C07D307/32C; C07D315/00L5

**Application number:** WO2001EP14392 20011207






**Priority number(s):** DE20001061553 20001211

**Also published as:**

 US6888011 (B2)  
 US2004030163 (A1)  
 EP1341610 (A0)  
 DE10061553 (A1)  
 CN1568228 (A)

[more >>](#)

**Cited documents:**

 WO9734694  
 EP0669163  
 DE4301469  
 EP1108702  
 EP0656336

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO0247818

The invention relates to a hydrogenation catalyst, particularly suitable for the hydrogenation of maleic anhydride and derivatives thereof to give THF or derivatives thereof. Said hydrogenation catalyst comprises copper oxide and at least one further metal, or a compound thereof, from the group comprising Al, Si, Zn, La, Ce, elements of groups IIIA to VIIIA and groups IA and IIA, with a pore volume of  $\geq 0.01$  ml/g for pore diameters  $> 50$  nm and a ratio of pore volume for macropores with a diameter  $> 50$  nm to the total pore volume for pores with a diameter  $> 4$  nm of  $> 10$  %.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/47818 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 35/10**,  
23/72, 23/76, 23/80, 23/83, 23/89, C07D 307/08, 307/32,  
315/00, B01J 23/78

**FISCHER, Rolf-Hartmuth** [DE/DE]; Bergstrasse 98,  
69121 Heidelberg (DE). **RAHN, Ralf-Thomas** [DE/DE];  
Cannabichstrasse 8, 68167 Mannheim (DE). **WECK,**  
**Alexander** [DE/DE]; Buttstädterstrasse 9, 67251 Frein-  
sheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14392

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Dezember 2001 (07.12.2001)

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) **Angaben zur Priorität**:  
100 61 553.8 11. Dezember 2000 (11.12.2000) DE

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **BORCHERT, Hol-  
ger** [DE/DE]; Am Hasenlauf 25, 67591 Offstein (DE).  
**SCHLITTER, Stephan** [DE/DE]; Mainstr. 2, 67117  
Limburgerhof (DE). **RÖSCH, Markus** [DE/DE];  
Friedrich-Ebert Str. 115 a, 55276 Oppenheim (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** POROUS CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE TO TETRAHYDROFURAN

(54) **Bezeichnung:** PORÖSER KATALYSATOR FÜR DIE HYDRIERUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID ZU TETRAHY-  
DROFURAN

(57) **Abstract:** The invention relates to a hydrogenation catalyst, particularly suitable for the hydrogenation of maleic anhydride and derivatives thereof to give THF or derivatives thereof. Said hydrogenation catalyst comprises copper oxide and at least one further metal, or a compound thereof, from the group comprising Al, Si, Zn, La, Ce, elements of groups IIIA to VIIIA and groups IA and IIA, with a pore volume of  $\geq 0.01$  ml/g for pore diameters  $> 50$  nm and a ratio of pore volume for macropores with a diameter  $> 50$  nm to the total pore volume for pores with a diameter  $> 4$  nm of  $> 10$  %.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hydrierkatalysator, der insbesondere zur Hydrierung von Maleinsäureanhydrid und dessen Derivaten zu THF oder dessen Derivaten geeignet ist. Hydrierkatalysator, enthaltend Kupferoxid und mindestens ein weiteres Metall oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie der Gruppen IA und IIA, mit einem Porenvolumen von  $\geq 0.01$  ml/g für Porendurchmesser  $> 50$  nm und einem Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser  $> 50$  nm zum gesamten Porenvolumen für Poren mit einem Durchmesser  $> 4$  nm von  $> 10$  %.

WO 02/47818 A1

5

---

**Poröser Katalysator für die Hydrierung von  
Maleinsäureanhydrid zu Tetrahydrofuran**

---

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls  
alkylsubstituiertem  $\gamma$ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung in  
der Gasphase von Substraten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus  
Maleinsäure und Bernsteinsäure und Derivaten dieser Säuren. Darunter werden im  
15 Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester und Anhydride verstanden, wobei diese ebenso  
wie die Säuren einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen können. Es wird ein  
Katalysator verwendet, der eine bestimmte Porosität aufweist.

- Die Herstellung von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) und Tetrahydrofuran (THF) durch  
Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) ist eine seit vielen Jahren bekannte  
20 Reaktion. Zur Durchführung dieser katalytischen Reaktion sind in der Literatur zahlreiche  
Katalysatorsysteme beschrieben. Diese sind zum großen Teil Cr-haltig. Je nach  
Zusammensetzung des Katalysators und den gewählten Reaktionsparametern werden mit  
derartigen Katalysatoren unterschiedliche Produktverteilungen erreicht.

- 25 Mögliche weitere Edukte zur Herstellung von GBL und THF sind neben MSA die  
Maleinsäure selbst, Bernsteinsäure und deren Anhydrid sowie die Ester dieser Säuren.  
Sollen GBL und THF hergestellt werden, die Alkylsubstituenten aufweisen, so bietet es  
sich an, von den vorstehend genannten Säuren, Estern und Anhydriden auch die  
entsprechenden alkylsubstituierten Spezies zu verwenden.

30

- In der US 3,065,243 ist ein Verfahren offenbart, bei dem Kupferchromit als Katalysator  
dient. Laut Beschreibung und Beispielen entstehen bei dieser Reaktionsführung noch  
beträchtliche Mengen an Bernsteinsäureanhydrid (BSA), das im Kreis gefahren werden  
muß. Wie bekannt ist, treten dabei häufig verfahrenstechnische Probleme aufgrund der  
35 Kristallisation des BSA oder auch daraus entstehender Bernsteinsäure mit anschließender  
Verstopfung von Rohrleitungen auf.

Die Offenbarung von weiteren Kupferchromit-Katalysatoren zur Hydrierung von MSA findet sich zum Beispiel in den Druckschriften US 3,580,930, US 4,006,165, der EP-A 638 565 sowie der WO 99/38856. Laut Offenbarung lassen sich mit den dort beschriebenen Katalysatoren hohe Ausbeuten an GBL erzielen. THF wird jeweils nur in Spuren gebildet.  
5 Oftmals ist es jedoch so, daß höhere Mengen an THF aus mehreren Gründen erwünscht sind.

Ein Verfahren, das dies gestattet, wird in der US 5,072,009 offenbart. Die gemäß diesem Patent verwendeten Katalysatoren entsprechen der allgemeinen Formel  $\text{Cu}_1\text{Zn}_b\text{Al}_c\text{M}_d\text{O}_x$ , in  
10 der M mindestens ein Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Gruppen IIA und IIIA, VA, VIII, Ag, Au, den Gruppen IIIB bis VIIB sowie Lanthaniden und Aktinoiden des Periodensystems der Elemente; b ist eine Zahl zwischen 0,001 und 500, c eine Zahl zwischen 0,001 und 500 und d eine Zahl von 0 bis < 200 und x entspricht der Anzahl an Sauerstoffatomen, die nach den Valenzkriterien notwendig sind. Obwohl  
15 ausgesagt wird, daß die Katalysatoren entsprechend dieser Patentschrift kein Chrom enthalten müssen, werden in allen Beispielen chromhaltige Katalysatoren beschrieben. Nach diesen Beispielen wird eine maximale THF-Ausbeute von 96% erhalten, die Hydrierung wird bei Drücken von 20 bis 40 bar durchgeführt.

20 Ein zweistufiges Katalysatorsystem zur Hydrierung von MSA ist in der Patentschrift US 5,149,836 beschrieben. Der Katalysator für die erste Stufe ist chromfrei, der Katalysator für die zweite Stufe basiert auf Cu-Zn-Cr-Oxiden.

Prinzipiell nachteilig an allen oben beschriebenen Katalysatorsystemen ist die Anwesenheit von Chromoxid, dessen Verwendung aufgrund der akuten Toxizität vermieden  
25 werden sollte. Auch Cr-freie Katalysatorsysteme zur Herstellung von GBL durch Hydrierung von MSA sind im Stand der Technik beschrieben. Beispiele für derartige Katalysatorsysteme finden sich in den Druckschriften WO 99/35139 (Cu-Zn-Oxid), WO 95/22539 (Cu-Zn-Zr) sowie der US 5,122,495 (Cu-Zn-Al-Oxid). Alle diese Katalysatorsysteme ermöglichen hohe Ausbeuten an GBL, bis zu 98%, dabei wird die Bildung  
30 von THF jedoch nicht oder nur in Spuren beobachtet. Zwar läßt sich dessen Bildung, wie bekannt ist, durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder längere Verweilzeiten im Reaktor begünstigen, gleichzeitig steigt jedoch auch der Anteil unerwünschter Nebenprodukte, beispielsweise Butanol, Butan, Ethanol oder Ethan.

35

Ein ausschließlich aus Cu- und Al-Oxiden aufgebauter Katalysator für die MSA-Gasphasenhydrierung zu GBL wird in der WO 97/24346 offenbart. Auch hier finden sich

die gleichen Nachteile wie bei den im vorstehenden Absatz beschriebenen Druckschriften, nämlich nur untergeordnete bzw. spurenweise Bildung von THF.

Die Verwendung eines Katalysators mit prinzipiell gleicher Zusammensetzung wie in der  
5 WO 97/24346 beschrieben, nämlich basierend auf Cu-Al-Oxiden, wird auch in der JP 2  
233 631 offenbart. Das Ziel dieser Erfindung liegt dabei darin, die Hydrierung von MSA  
so durchzuführen, daß als Hauptprodukte THF und 1,4-Butandiol neben nur geringen oder  
gar keinen Mengen GBL entstehen. Dieses wird dann durch die Verwendung der auf  
gemischten Cu-Al-Oxiden basierenden Katalysatoren sowie durch Einhalten bestimmter  
10 Reaktionsbedingungen erreicht. Typische, mit diesem Verfahren erhaltene Mischungen  
enthalten ca. 15 bis 20 Mol-% 1,4-Butandiol und 60 bis 80 Mol-% THF, wobei die Menge  
an THF sogar entsprechend einem Beispiel auf über 99 Mol-% gesteigert werden kann.  
Dies wird dadurch erreicht, daß GBL als Lösungsmittel eingesetzt wird, und zwar in einem  
mehrfachen Überschuß. Wird dagegen ohne Lösungsmittel gearbeitet, sinken die THF-  
15 Ausbeuten beträchtlich, auf Werte um 75%.

Alle die in den oben genannten Druckschriften offenbarten Katalysatoren weisen als  
gemeinsames Merkmal auf, daß sie einen einheitlichen Strukturaufbau besitzen. Dabei sind  
die vorliegenden Komponenten innig miteinander vermischt, wodurch die Struktur im  
20 wesentlichen homogen wird und der Katalysator keine größeren, unterschiedlich  
aufgebauten Bestandteile aufweist.

Die EP-A 0 404 408 dagegen offenbart einen Katalysator für die MSA-Hydrierung, dessen  
Aufbau prinzipiell anders ist als der Katalysatoren in den vorstehend genannten  
25 Referenzen. Das katalytisch aktive Material entspricht dabei im wesentlichen dem  
Material, das in der oben zitierten US 5,072,009 offenbart ist. Das Material wird dann auf  
einen im wesentlichen inerten, mindestens teilweise porösen, eine äußere Oberfläche  
aufweisenden Träger aufgetragen. Das katalytisch aktive Material haftet an der äußeren  
Oberfläche des Trägers. Im Gegensatz zu dem entsprechenden, nicht auf einem Träger  
angebrachten Katalysator, der als Hauptprodukt THF liefert, entsteht hierbei GBL als  
30 bevorzugtes Produkt neben großen Mengen an BSA als Nebenprodukt. Es wird in der  
Beschreibung aufgeführt, daß bei Verwendung des gleichen aktiven Materials in Form  
eines Vollkatalysators, wie in der US 5,079,009 offenbart, die THF-Bildung mit  
zunehmender Größe des Katalysator-Formkörpers bevorzugt wird. Bei Verwendung eines  
35 Schalenkatalysators jedoch, bei dem das katalytisch aktive Material in Form einer dünnen  
Schicht auf dem Träger aufgebracht ist, ergeben sich dagegen höhere GBL-Ausbeuten.

Castiglioni et al. berichten in Journal of Porous Materials 2 (1995), Seiten 79 bis 84, daß durch mehrmaliges Verpressen von Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Katalysatoren die Porosität reduziert wird. Daraus resultieren nach dem Verpressvorgang Katalysatoren, die bei der Hydrierung von MSA eine höhere Selektivität zu THF aufweisen, während die  
5 Bildung von GBL sinkt.

Es ist allgemein bekannt, daß bei einem Schalenkatalysator die Diffusionswege der reagierenden Komponenten in den Poren der katalytisch aktiven Masse kürzer sind als bei einem aus dem gleichen Material bestehenden Vollkatalysator. Die bisher gefundenen  
10 Ergebnisse der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid mit Katalysatoren unterschiedlicher Porosität lehren den Fachmann folglich, daß kurze Diffusionswege in einem Katalysator die Bildung von GBL begünstigen, wohingegen bei langen Diffusionswegen die Bildung von THF in den Vordergrund tritt. Dies erscheint auch einleuchtend, da THF als Folgeprodukt des zunächst entstehenden GBL in der Hydrierung gebildet wird.

15 Überraschenderweise konnten jetzt Katalysatoren auf Basis von Kupferoxid mit einem hohen Anteil an Makroporen entwickelt werden, die bei der Hydrierung von MSA hohe Selektivitäten zu THF liefern.

20 Katalysatoren auf Basis von Kupferoxid mit einer gewissen Porosität und deren Verwendung als Hydrierkatalysator sind an sich bekannt.

So offenbart die US 5,155,086 pulverförmige Katalysatoren, enthaltend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bei denen mindestens 40% des gesamten Porenvolumens  
25 von Poren mit Durchmessern von 120 bis 1000 Å eingenommen wird. Derartige Katalysatoren eignen sich zur Hydrierung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern zu Alkoholen sowie von Ketonen und Aldehyden zu Alkohol. Die Hydrierung von MSA zu THF wird nicht beschrieben.

30 In der EP-A 604 792 werden Katalysatoren beschrieben, die je 100 Gewichtsteile Kupferoxid, 40 bis 130 Gewichtsteile Zinkoxid, 2 bis 50 Gewichtsteile Aluminiumoxid und 1 bis 40 Gewichtsteile Natriumoxid enthalten und eine Gesamtoberfläche von 50 bis 100 m<sup>2</sup>/g (nach BET) besitzen, wobei 75 bis 95% der Gesamtoberfläche von Poren mit Radien von 9 bis 1000 nm und die restliche Gesamtoberfläche von Poren, deren Radius < 9 nm ist,  
35 gebildet wird. Katalysatoren dieses Typs werden zum Hydrieren organischer Verbindungen eingesetzt, insbesondere zur Hydrierung gesättigter und ungesättigter Aldehyde,

Ketone, Carbonsäuren oder Carbonsäureester zu gesättigten Alkoholen. Die Hydrierung von MSA zu THF wird nicht beschrieben.

Schließlich offenbart die WO 97/34694 Kupferoxid/Aluminiumoxid-Hydrierkatalysatoren, die als Extrudat oder in Tablettenform vorliegen können. Die Extrudate weisen Porenvolumina von 0,15 bis 0,6 ml/g und bimodale Porenradienverteilungen mit Maxima um 100 Å und 1000 bis 2000 Å auf, die Tabletten Porenvolumina von 0,2 bis 0,6 ml/g und bimodale Porenradienverteilungen mit Maxima um 100 Å und 500 bis 2000 Å. Die Hydrierung von MSA zu THF wird hier ebenfalls nicht erwähnt.

10

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren unterscheiden sich von den Katalysatoren, die im Stand der Technik beschrieben werden. Sie enthalten Kupferoxid und mindestens ein weiteres Metall oder eine Verbindung, davon vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie der Gruppen IA und IIA. Weiterhin weisen die Katalysatoren als Festkörper ein Porenvolumen von  $\geq 0,01$  ml/g für Porendurchmesser  $> 50$  nm und ein Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser  $> 50$  nm zum gesamten Porenvolumen für Poren mit einem Durchmesser  $> 4$  nm von  $> 10\%$  auf.

Die Gruppen des Periodensystems der Elemente werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung nach der alten IUPAC-Nomenklatur bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren erlauben es, die Hydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten so durchzuführen, daß als Hauptprodukt THF entsteht, und zwar in Ausbeuten von deutlich über 90%, sehr häufig nahe 100%.

Unter dem Begriff C<sub>4</sub>-Dicarbonsäure und deren Derivate werden in Bezug auf die vorliegende Erfindung verstanden Maleinsäure oder Bernsteinsäure, die gegebenenfalls einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsubstituenten aufweisen sowie die Anhydride und Ester dieser gegebenenfalls alkylsubstituierten Säuren. Ein Beispiel einer solchen Säure ist Citraconsäure. Vorzugsweise wird MSA als zu hydrierendes Edukt eingesetzt.

Das hergestellte THF kann dabei auch ein oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen, je nach eingesetztem Ausgangsmaterial. Ein solches substituiertes THF wird nachstehend als THF-Derivat bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten als Basismaterial Kupferoxid, das mit mindestens einem weiteren Metall oder einer Verbindung davon, vorzugsweise einem Oxid, versetzt ist. Dabei wird ein Metall verwendet, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie den  
5 Gruppen IA und IIA oder einer Verbindung davon, vorzugsweise einem Oxid.

Vorzugsweise wird Siliciumdioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und/oder Titandioxid verwendet. Besonders bevorzugt sind chromfreie Systeme auf Basis Kupferoxid/Aluminiumoxid und Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid.

10

Der Kupferoxid-Gehalt in den erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt dabei bei Werten von  $\geq 10$  Gew.-%, vorzugsweise  $\geq 25$  Gew.-%.

Um die gewünschten Eigenschaften bezüglich der Hydrieraktivität aufzuweisen, müssen  
15 die erfindungsgemäßen Katalysatoren bestimmte Eigenschaften hinsichtlich der Porosität aufweisen. Die als Formkörper vorliegenden Katalysatoren weisen ein Porenvolumen von  $\geq 0,01$  ml/g für Porendurchmesser  $> 50$  nm, vorzugsweise von  $\geq 0,025$  ml/g für Porendurchmesser  $> 100$  nm und insbesondere  $\geq 0,05$  ml/g für Porendurchmesser  $> 200$  nm auf. Diese Werte wurden durch Quecksilber-Intrusion nach DIN 66133 bestimmt. Die Daten  
20 wurden im Porendurchmesserbereich von 4 nm bis 300  $\mu$ m ausgewertet.

Wichtig ist weiterhin das Vorliegen einer gewissen Makroporosität. So sollte in dem Formkörper das Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser  $> 50$  nm zum Gesamtporenvolumen für Poren mit einem Durchmesser  $> 4$  nm bei Werten  
25  $> 10\%$  liegen. Bevorzugt ist es, wenn dieses Verhältnis bei Werten von  $> 20\%$  liegt, insbesondere bei Werten von  $> 30\%$ .

Die Katalysatormasse wird mit dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt. Dabei sind Verfahren bevorzugt, bei denen das Kupferoxid feinverteilt und innig mit den anderen  
30 Bestandteilen vermischt anfällt. Dies läßt sich vorzugsweise durch Fällungsreaktionen erreichen. Dabei werden in einem Lösungsmittel gelöste Kupferverbindungen in Gegenwart weiterer löslicher oder im Lösungsmittel suspendierter Metallverbindungen mit einem Fällungsmittel ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls calciniert.

Beispielsweise können die entsprechenden Metallcarbonate und/oder Hydroxide in wässriger Lösung ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Die Metallcarbonate oder Hydroxide sind beispielsweise durch Lösen der



entsprechenden Metallsalze in Wasser und Zugabe von Sodalösung erhältlich. Als Metallsalze kommen beispielsweise Nitrate, Sulfate, Chloride, Acetate und/oder Oxalate zum Einsatz.

- 5 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren liegen als Formkörper vor, die dem Fachmann bekannt sind. Beispiele für geeignete Formkörper umfassen Tabletten, Ringe, Kugeln und Extrudate. Diese Formkörper werden durch an sich bekannte Verfahren erhalten, beispielsweise Extrudieren, Tablettieren oder durch Agglomerationsverfahren.
- 10 Die Porosität, die die erfindungsgemäßen Katalysatoren zum Erreichen der gewünschten Hydrieraktivität aufweisen müssen, läßt sich durch bestimmte Maßnahmen bei der Herstellung erreichen. Dies sind beispielsweise der Zusatz von Porenbildnern, Zuschlagsstoffen, die Wahl einer geeigneten Teilchengrößenverteilung und Porosität des Katalysatorpulvers, geeignete Verfahrensparameter bei der Verformung der Ausgangsmaterialien
- 15 oder eine Kombination der vorstehend genannten Maßnahmen.

Als Porenbildner eignen sich beispielsweise Carbonsäuren, wie beispielsweise Oxalsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure, weiterhin Kohlenhydrate und modifizierte Kohlenhydrate wie beispielsweise Stärke und Methylzellulose. Geeignet sind weiterhin gepulverte

20 Aktivkohlen, Graphit, Ammoniumsalze und Nitrate. Diese Stoffe lassen sich nach der Formgebung etwa durch thermische Behandlung des Katalysator-Formkörpers wieder entfernen.

Als Zuschlagsstoffe zur Einstellung der Porosität, die dauerhaft im Katalysator verbleiben,

25 eignen sich beispielsweise Metalloxide, Metallcarbide und Metallnitride.

Eine geeignete Teilchengrößenverteilung und Porosität des Katalysatorpulvers läßt sich z.B. durch eine thermische Vorbehandlung einer Katalysatorpulver enthaltenden Suspension erreichen. Bei der Formgebung des Katalysators kann beispielsweise durch geringen

30 Energieeintrag beim Kollern oder verringerte Preßdrücke beim Tablettieren eine höhere Makroporosität erzielt werden.

Zur Einstellung der erfindungsgemäßen Porosität des Katalysators ist der Einsatz vorcalcinierten Ausgangsmaterialien und die Verwendung von Porenbildnern bevorzugt.

35

Als Alternative zu den oben dargelegten Darstellungsmethoden können die erfindungsgemäßen Katalysatoren beispielsweise auch durch Aufbringen der Aktivkomponente

auf einen Träger entsprechender Porosität hergestellt werden. Das Aufbringen kann etwa durch Tränken geschehen. Weiterhin können erfindungsgemäße Katalysatoren durch Verformen einer heterogenen Mischung aus Aktivkomponente oder Precursor-Verbindungen davon mit einer Trägerkomponente oder Precursor-Verbindungen hiervon erhalten werden.

5

Die eingesetzten Katalysatoren können zudem ein Hilfsmittel in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% enthalten. Unter Hilfsmittel versteht man organische und anorganische Stoffe, die zu einer verbesserten Verarbeitung während der Katalysatorherstellung und/oder zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorformkörper beitragen. Derartige

10 Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt; Beispiele umfassen Graphit, Stearinsäure, Kieselgel und Kupferpulver.

Generell wird der Katalysator vor dem Einsatz in die Reaktion einer Aktivierung, im allgemeinen einer Wasserstoffvorbehandlung, unterzogen. Dadurch wird die aktive Katalysatorspezies hergestellt. Dies geschieht durch ein teilweises Reduzieren der in der Katalysatormischung vorhandenen Verbindungen, insbesondere der Cu-Oxide, zum elementaren Metall oder niedrigeren Oxidationsstufen des Metalls, das in der erfindungsgemäßen katalytischen Reaktion aktiv ist.

20 Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt eine ausreichende Standzeit. Für den Fall, daß die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators dennoch im Laufe seiner Betriebszeit sinken sollte, kann er durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen regeneriert werden. Hierzu zählt eine reduktive Behandlung des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur. Gegebenenfalls kann der reduktiven Behandlung eine oxidative vorausgehen.

25 Hierbei wird die Katalysatorschüttung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur durchströmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit den Katalysator mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, THF oder GBL, zu waschen und anschließend durch einen Gasstrom zu trocknen.

30 Für die Durchführung der Reaktion eignen sich generell Reaktoren, in denen der Katalysator als Festbett angeordnet ist. Bevorzugt sind Rohrbündelreaktoren, um die bei der Reaktion frei werdende Wärme günstig abzuführen. Bei der Hydrierung wird das Edukt, vorzugsweise MSA, verdampft und mit einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom durch den Reaktor geleitet. Bevorzugt ist die Verwendung von reinem Wasserstoff. Die Zuführung anderer gasförmiger Komponenten, wie beispielsweise Wasserdampf oder Kohlenmonoxid, kann sich dabei günstig auf die Selektivität, Aktivität oder Langzeitstabilität auswirken. Die Konzentration des Edukts liegt bevorzugt zwischen 0,2 und 2 Vol.-%. Bei

35

wesentlich höheren Edukt-Konzentrationen kondensiert dieses, insbesondere bei Einsatz von MSA, im Reaktor aus und belegt den Katalysator mit einem Flüssigkeitsfilm. Wesentlich geringere Konzentrationen würden die Raum-Zeit-Ausbeute verringern.

- 5 Die Temperatur der Reaktion liegt bei Werten von 150 bis 400°C, vorzugsweise 200 bis 300°C. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Nebenprodukten, tiefere Temperaturen führen zu einem unnötigen Aktivitätsverlust des Katalysators. Der Druck liegt bei Werten von 0,5 bis 100, vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere < 20 bar. Die GHSV (Gas Hourly Space Velocity = Volumenstrom des Reaktionsgases bei Normbedingungen bezogen auf das Katalysatorschüttvolumen) wird so eingestellt, daß ein vollständiger Edukt-  
10 Umsatz erreicht wird. Dies erleichtert die Aufarbeitung des Produktgemisches und erspart die Rückführung von nicht umgesetztem Edukt. Dazu wird die GHSV auf Werte von 10 bis 50000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 100 bis 10 000 h<sup>-1</sup> eingestellt. Das Produktgemisch kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren getrennt werden. Bevorzugt wird mindestens ein Teil  
15 des nicht umgesetzten Wasserstoffs im Kreis gefahren und damit erneut in der Hydrierung eingesetzt.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

**Beispiel 1:****Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators**

5

In einem beheizbaren und mit Rührwerk ausgestatteten Fälltopf werden 8,1 l Wasser und 672 g Böhmit (Pural® SB, Fa. Condea, ca. 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt) vorgelegt und auf 50°C erwärmt. In dieses Fällgefäß werden im Verlauf einer halben Stunde 7,5 l einer Metallsalzlösung enthaltend 2980 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 3560 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und gleichzeitig  
10 eine 20 Gew.-% Sodalösung unter Rühren zudosiert. Die Sodadosierung wird so gewählt, daß sich im Fällgefäß ein pH-Wert von 6,2 einstellt. Der Verbrauch an Sodalösung liegt bei 13,8 kg. Die gebildete Suspension wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser kein Nitrat (< 25 ppm) mehr enthält. Der Filterkuchen wird zunächst bei 120°C getrocknet und anschließend bei 300°C calciniert.

15

1,7 kg dieses Materials werden mit 300 g Ammoniumnitrat und 60 g Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe jeweils 3 mm tablettiert. Die Tabletten werden bei 500°C für zwei Stunden calciniert.

20

**Beispiel 2:****Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators**

1,9 kg des Fällproduktes aus Beispiel 1 werden mit 100 g Ammoniumnitrat und 60 g  
25 Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe jeweils 3 mm tablettiert. Die Tabletten werden bei 500°C für zwei Stunden calciniert.

**Beispiel 3:**

30

**Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators**

1,7 kg des bei 120°C getrockneten Fällproduktes aus Beispiel 1 werden bei 800°C calciniert und anschließend mit 300 g des nicht calcinierten Fällproduktes und 60 g Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe jeweils 3 mm tablettiert.

35

**Vergleichsbeispiel 1:****Herstellung eines Katalysators**

- 1,5 kg des bei 120°C getrockneten und bei 300°C calcinierten Fällproduktes aus Beispiel 1  
5 werden mit 45 g Graphit intensiv vermischt und zu Tabletten mit Durchmesser und Höhe  
jeweils 3 mm tablettiert.

**Beispiele 4 bis 6, Vergleichsbeispiel 2:**

10

**Hydrierung von Maleinsäureanhydrid**

- 100 ml der tablettierte Katalysator-Formkörper aus den oben genannten Beispielen wurden mit 100 ml Glasringen der gleichen Größe gemischt und in einen Rohrreaktor mit 27 mm Innendurchmesser gefüllt. Der Reaktor wurde durch umlaufendes Öl temperiert und  
15 von oben nach unten mit dem Reaktorgas durchströmt. Im Inneren der Katalysatorschüttung lag ein axiales Temperaturprofil vor. MSA wurde als Schmelze in einen bei 200°C betriebenen Verdampfer gepumpt, wo es in einem Wasserstoffstrom verdampft wurde. Das MSA-Wasserstoff-Gemisch mit einer MSA-Konzentration von 1,2 Vol-% wurde dann durch den Reaktor geleitet und oberhalb der Katalysatorschüttung vorgeheizt. Der  
20 Umsatz von MSA war in allen Beispielen vollständig.

- Vor dem Einspeisen des MSA-Wasserstoffgemisches wurde der Katalysator einer Wasserstoffvorbehandlung unterzogen. Dazu wurde zunächst der Reaktor mit 200 NI/h Stickstoff bei atmosphärischem Druck gespült und gleichzeitig innerhalb einer Stunde auf eine Temperatur in der Katalysatorschüttung von 180°C aufgeheizt. Danach wurde der Stickstoffvolumenstrom auf 950 hl/h erhöht und zusätzliche 50 NI/h Wasserstoff eingespeist. Dabei wurde eine leichte Temperaturerhöhung in der Katalysatorschüttung auf etwa 250°C im Hot-Spot beobachtet. Der Hot-Spot wandert vom Reaktoreingang zum Reaktorende durch den Reaktor. Nachdem die Temperatur in der gesamten Katalysatorschüttung auf 190°C  
25 abgekühlt war, wurde der Stickstoffvolumenstrom auf 900 NI/h erniedrigt und die Menge des Wasserstoffstromes auf 100 NI/h erhöht. Der Stickstoffvolumenstrom wurde allmählich abgeschaltet, der Wasserstoffstrom allmählich auf 600 NI/h angehoben.

- Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sind mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren deutlich  
35 höhere THF-Selektivitäten zu erzielen als mit dem Vergleichskatalysator.

Tabelle

Bsp. Nr.	Kat.- Nr.	Porenvolumen 4nm<d<30 0µm [cm <sup>3</sup> /g]	Porenvolumen 50nm<d<30 0µm [cm <sup>3</sup> /g]	Anteil Makroporen d>50nm/d>2 nm [%]	T [°C ]	S <sub>GBL</sub> [mol- %]	S <sub>THF</sub> [mol- %]	S <sub>Rest</sub> [mol- %]
4	1	0,392	0,233	59%	260	0	98	2
5	2	0,354	0,139	39%	250	1	97	2
6	3	0,127	0,045	35%	250	2	96	2
Vergl.- bsp. 2	Vergl.- bsp. 1	0,187	0,007	3,7%	260	12	78	10

5 S<sub>xxx</sub> = Selektivität

**Patentansprüche**

1. Hydrierkatalysator, enthaltend Kupferoxid und mindestens ein weiteres Metall oder  
5 eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Al, Si, Zn, La, Ce, den Elementen der Gruppen IIIA bis VIIIA sowie der Gruppen IA und IIA, mit einem Porenvolumen von  $\geq 0,01$  ml/g für Porendurchmesser  $> 50$  nm und einem Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser  $> 50$  nm zum gesamten Porenvolumen für Poren mit einem Durchmesser  $> 4$  nm von  
10  $> 10\%$ .
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Metalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliciumdioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und/oder Titandioxid, insbesondere der Katalysator ausge-  
15 wählt ist aus Kupferoxid/Aluminiumoxid-Gemischen und Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Gemischen.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupferoxid-Gehalt bei Werten von  $\geq 10$  Gew.-%, vorzugsweise  $\geq 25$  Gew.-% liegt.  
20
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen  $\geq 0,025$  ml/g für Porendurchmesser  $> 100$  nm, insbesondere  $\geq 0,05$  ml/g für Porendurchmesser  $> 200$  nm, ist.
- 25 5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Porenvolumens von Makroporen mit einem Durchmesser  $> 50$  nm zum Gesamtporenvolumen für Poren mit einem Durchmesser  $> 4$  nm bei Werten  $> 10\%$  liegt, vorzugsweise bei Werten  $> 20\%$ , insbesondere bei Werten von  $> 30\%$ , liegt.  
30
6. Hydrierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Formkörper vorliegt, vorzugsweise in Form von Tabletten, Ringen, Kugeln oder Extrudaten.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine in einem Lösungsmittel gelöste Kupferverbindung in Gegenwart weiterer löslicher oder im Lösungsmittel suspendierter Metall-

verbindungen und gegebenenfalls weiterer Additive mit einem Fällungsmittel ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet, gegebenenfalls calciniert und anschließend verformt werden.

- 5    8.    Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität durch Zusatz von Porenbildnern, Zuschlagstoffen, Wahl der geeigneten Teilchengrößenverteilung und der Porosität des Katalysatorpulvers und/oder geeigneter Verfahrensparameter bei der Verformung der Ausgangsmaterialien erreicht wird.
- 10   9.    Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Katalysator bei der Hydrierung von C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, vorzugsweise von Maleinsäureanhydrid, in der Gasphase zu THF und/oder dessen Derivaten,
- 15   10.    Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei Temperaturen von 150 bis 400°C, vorzugsweise bei 100 bis 300°C, Drücken von 0,5 bis 100 bar, vorzugsweise 1 bis 50 bar, insbesondere < 20 bar, GHSV's von 10 bis 50000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 100 bis 10 000 h<sup>-1</sup>, und Konzentrationen der C<sub>4</sub>-Carbonsäure oder des Derivats davon von 0,2 bis 2 Vol.-% durchgeführt wird.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/14392

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J35/10 B01J23/72 B01J23/76 B01J23/80 B01J23/83 B01J23/89 C07D307/08 C07D307/32 C07D315/00 B01J23/78																				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C07D																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal																				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 97 34694 A (CHEN JIANPING ;MALLINCKRODT CHEMICAL INC (US)) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application figure 7; examples 1,16,21; tables 6,12</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>page 39, line 17</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 669 163 A (DEGUSSA) 30 August 1995 (1995-08-30) page 7, line 55 -page 8, line 31; examples 2,4-11; tables 2,3</td> <td>1-3,5,6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>DE 43 01 469 A (BASF AG) 28 July 1994 (1994-07-28) page 2, column 2, line 57 - line 62; example 1</td> <td>1,5,6</td> </tr> <tr> <td></td> <td>--- -/--</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 97 34694 A (CHEN JIANPING ;MALLINCKRODT CHEMICAL INC (US)) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application figure 7; examples 1,16,21; tables 6,12	1-8	A	page 39, line 17	9	X	EP 0 669 163 A (DEGUSSA) 30 August 1995 (1995-08-30) page 7, line 55 -page 8, line 31; examples 2,4-11; tables 2,3	1-3,5,6	X	DE 43 01 469 A (BASF AG) 28 July 1994 (1994-07-28) page 2, column 2, line 57 - line 62; example 1	1,5,6		--- -/--	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	WO 97 34694 A (CHEN JIANPING ;MALLINCKRODT CHEMICAL INC (US)) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application figure 7; examples 1,16,21; tables 6,12	1-8																		
A	page 39, line 17	9																		
X	EP 0 669 163 A (DEGUSSA) 30 August 1995 (1995-08-30) page 7, line 55 -page 8, line 31; examples 2,4-11; tables 2,3	1-3,5,6																		
X	DE 43 01 469 A (BASF AG) 28 July 1994 (1994-07-28) page 2, column 2, line 57 - line 62; example 1	1,5,6																		
	--- -/--																			
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																				
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 23 April 2002		Date of mailing of the international search report 29/04/2002																		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Holzwarth, A																		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/14392

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 108 702 A (KVAERNER PROCESS TECH LTD) 20 June 2001 (2001-06-20) page 11, line 31 - line 36; examples 1,3; table 2 ----	1-3,9,10
A	EP 0 656 336 A (EASTMAN CHEM CO) 7 June 1995 (1995-06-07) ----	
A	DE 195 46 612 A (BASF AG ;DAIMLER BENZ AG (DE)) 19 June 1997 (1997-06-19) -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 tional Application No  
 PCT/EP 01/14392

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9734694	A	25-09-1997	AU 733025 B2 AU 2586797 A CA 2250132 A1 EP 0888185 A1 JP 2000507155 T WO 9734694 A1	03-05-2001 10-10-1997 25-09-1997 07-01-1999 13-06-2000 25-09-1997
EP 0669163	A	30-08-1995	DE 4403187 C1 BR 9500424 A DE 59500873 D1 EP 0669163 A1 JP 7232067 A US 5591873 A	28-09-1995 17-10-1995 04-12-1997 30-08-1995 05-09-1995 07-01-1997
DE 4301469	A	28-07-1994	DE 4301469 A1 AT 150984 T AU 5882894 A CA 2152815 A1 CZ 9501003 A3 DE 59402300 D1 DK 680377 T3 WO 9416815 A1 EP 0680377 A1 ES 2099591 T3 FI 953507 A JP 8505568 T NO 952886 A PL 309955 A1 SG 52601 A1 SK 59095 A3 US 6124234 A	28-07-1994 15-04-1997 15-08-1994 04-08-1994 15-11-1995 07-05-1997 28-04-1997 04-08-1994 08-11-1995 16-05-1997 20-07-1995 18-06-1996 20-07-1995 13-11-1995 28-09-1998 13-09-1995 26-09-2000
EP 1108702	A	20-06-2001	EP 1108702 A1 AU 2195801 A WO 0144148 A1	20-06-2001 25-06-2001 21-06-2001
EP 0656336	A	07-06-1995	AT 157074 T DE 69405079 D1 DE 69405079 T2 EP 0656336 A1 ES 2105502 T3 HK 1002329 A1 JP 7196549 A US 5395990 A	15-09-1997 25-09-1997 15-01-1998 07-06-1995 16-10-1997 14-08-1998 01-08-1995 07-03-1995
DE 19546612	A	19-06-1997	DE 19546612 A1 AU 2846197 A BR 9611956 A CN 1208361 A CZ 9801688 A3 WO 9721482 A1 EP 0866729 A1 JP 2000501985 T US 6153161 A	19-06-1997 03-07-1997 28-12-1999 17-02-1999 11-11-1998 19-06-1997 30-09-1998 22-02-2000 28-11-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14392

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
IPK 7	B01J35/10 B01J23/89	B01J23/72 C07D307/08
B01J23/76 C07D307/32	B01J23/80 C07D315/00	B01J23/83 B01J23/78
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 34694 A (CHEN JIANPING ;MALLINCKRODT CHEMICAL INC (US)) 25. September 1997 (1997-09-25) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 7; Beispiele 1,16,21; Tabellen 6,12	1-8
A	Seite 39, Zeile 17	9
X	EP 0 669 163 A (DEGUSSA) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 7, Zeile 55 -Seite 8, Zeile 31; Beispiele 2,4-11; Tabellen 2,3	1-3,5,6
X	DE 43 01 469 A (BASF AG) 28. Juli 1994 (1994-07-28) Seite 2, Spalte 2, Zeile 57 - Zeile 62; Beispiel 1	1,5,6
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. April 2002		29/04/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Holzwarth, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/14392

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 108 702 A (KVAERNER PROCESS TECH LTD) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Seite 11, Zeile 31 - Zeile 36; Beispiele 1,3; Tabelle 2 ----	1-3,9,10
A	EP 0 656 336 A (EASTMAN CHEM CO) 7. Juni 1995 (1995-06-07) ----	
A	DE 195 46 612 A (BASF AG ;DAIMLER BENZ AG (DE)) 19. Juni 1997 (1997-06-19) -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/14392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9734694 A	25-09-1997	AU 733025 B2 AU 2586797 A CA 2250132 A1 EP 0888185 A1 JP 2000507155 T WO 9734694 A1	03-05-2001 10-10-1997 25-09-1997 07-01-1999 13-06-2000 25-09-1997
EP 0669163 A	30-08-1995	DE 4403187 C1 BR 9500424 A DE 59500873 D1 EP 0669163 A1 JP 7232067 A US 5591873 A	28-09-1995 17-10-1995 04-12-1997 30-08-1995 05-09-1995 07-01-1997
DE 4301469 A	28-07-1994	DE 4301469 A1 AT 150984 T AU 5882894 A CA 2152815 A1 CZ 9501003 A3 DE 59402300 D1 DK 680377 T3 WO 9416815 A1 EP 0680377 A1 ES 2099591 T3 FI 953507 A JP 8505568 T NO 952886 A PL 309955 A1 SG 52601 A1 SK 59095 A3 US 6124234 A	28-07-1994 15-04-1997 15-08-1994 04-08-1994 15-11-1995 07-05-1997 28-04-1997 04-08-1994 08-11-1995 16-05-1997 20-07-1995 18-06-1996 20-07-1995 13-11-1995 28-09-1998 13-09-1995 26-09-2000
EP 1108702 A	20-06-2001	EP 1108702 A1 AU 2195801 A WO 0144148 A1	20-06-2001 25-06-2001 21-06-2001
EP 0656336 A	07-06-1995	AT 157074 T DE 69405079 D1 DE 69405079 T2 EP 0656336 A1 ES 2105502 T3 HK 1002329 A1 JP 7196549 A US 5395990 A	15-09-1997 25-09-1997 15-01-1998 07-06-1995 16-10-1997 14-08-1998 01-08-1995 07-03-1995
DE 19546612 A	19-06-1997	DE 19546612 A1 AU 2846197 A BR 9611956 A CN 1208361 A CZ 9801688 A3 WO 9721482 A1 EP 0866729 A1 JP 2000501985 T US 6153161 A	19-06-1997 03-07-1997 28-12-1999 17-02-1999 11-11-1998 19-06-1997 30-09-1998 22-02-2000 28-11-2000